ChinaXiv合作期刊

第 51 卷 第 5 期 2015 年 5 月 第 597-602 页
金属学报 ACTA METALLURGICA SINICA
Vol.51 No.5 May 2015 pp.597-602

第一原理方法研究六方晶系金属表面功函数和表面能*

姬德朋 王绍青

(中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要 对Be, Mg, Ti和Zr 4种六方结构的纯金属进行不同表面的功函数和表面能的计算. 结果表明, 对于这4种金属而言, 不同表面取向之间的功函数和表面能差别很大, 其中(0001)表面的功函数最高, 表面能最低, $(01\bar{1}1)$表面的功函数最低, 表面能最高; 同族的2种金属, 其不同表面的功函数 Φ变化规律相似, 表现为: $\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$, 而表面能 γ的变化规律完全相反, 表现为: $\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(01\bar{1}1)$; 同族的2种金属, 原子序数大的金属, 其同一表面取向的功函数和表面能都要相对另一种金属的小.

关键词 功函数, 表面能, 第一原理

中图法分类号 TG111.1 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2015)05-0597-06

STUDY OF SURFACE ENERGY AND WORK FUNCTION OF HEX METALS BY FIRST-PRINCIPLES CALCULATION

JI Depeng, WANG Shaoqing
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016
Correspondent: JI Depeng, Tel:(024)23971846, E-mail: dpji@imr.ac.cn
Supported by National Basic Research Program of China (No.2011CB606403)
Manuscript received 2014-09-02, in revised form 2015-02-06

ABSTRACT Surface energy and work function are important for understanding metal surface performance. There have been many reports concerning these problems for bcc and fcc metals. However, for hex metals, there are few reports, especially for some surfaces with higher indices. This work focuses on the calculation of surface energies and work functions for Be, Mg, Ti and Zr. Many different surfaces with higher indices are calculated, including (0001), $(02\bar{2}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(12\bar{3}1)$, $(12\bar{3}0)$ and $(01\bar{1}1)$. The results show that the surface energies and work functions have a strong relationship with each other. The work functions of these surfaces follow such sequence: $\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$, corresponding their surface energies: $\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(01\bar{1}1)$. What's more, the results also show that, for these metals in the same group, the small ones in atomic number such as Be and Ti, compared with Mg and Zr, have larger values of work functions and surface energies. In addition, the (0001) surface has the largest value of work function but smallest value of surface energy, which is in good agreement with experiment outcomes.

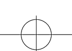
KEY WORDS work function, surface energy, first-principle

随着表面科学的发展, 人们需要更深入了解材料表面的物性. 材料表面的表面能 γ和功函数 Φ是研究其表面性质十分基础且重要的数据. 它们可以帮助认识材料表面的稳定性、表面化学反应发生的可能性、表面吸附和重构、金属的潜在腐蚀可能性等众多理化特征. 因此, 对于材料表面能和功函数的研究十分重要.

Skriver 等[1]和 Andersen 等[2-4]利用 TB-LMTO

*国家重点基础研究发展计划资助项目 2011CB606403
收到初稿日期: 2014-09-02, 收到修改稿日期: 2015-02-06
作者简介: 姬德朋, 男, 1986年生, 博士生
DOI: 10.11900/0412.1961.2014.00487

chinaXiv:202303.00627v1



ChinaXiv合作期刊

(tight-binding linear muffintin orbital)方法, 系统研究了材料的表面能和功函数, 但他们考虑的多为材料的常规表面, 对于同一金属高指数的表面功函数和表面能未做过系统研究. Rohwerder 和 Turcu[5]通过扫描 kelvin 探针力显微镜(SKPFM)直接测量材料表面的电势数据, 但由于方法本身的限制, 待测量的表面很难达到理想的状态, 最终得到的只是一个综合表面各因素的结果, 极难得到纯净表面的准确的相关数值, 据此难以系统研究金属不同表面的表面能和功函数.

基于密度泛函理论研究材料表面功函数和表面能的工作有很多. 利用密度泛函理论计算方法, 能够在合理的简化表面模型后, 在短时间内进行大量的不同表面类型的计算, 甚至也可以研究一些实际中很难被观察到但理论上可以存在的表面. Kokko 等[6]系统研究了 Li 的(100), (110)和(111) 3 个表面的功函数和表面能, Singh-Miller 和 Marzari[7]系统研究了 Al, Pd, Pt, Ti 等金属的几个常见低指数表面(001), (110), (111)和(0001)的功函数和表面能; Skriver 和 Rosengaard[8]研究了一系列纯金属的密排面的表面能和功函数, 认为金属密排面的的功函数和表面能与其原子序数有关, 而且对于 fcc 金属存在如下关系: $\Phi(111)>\Phi(100)>\Phi(110)$, $\gamma(110)>\gamma(100)>\gamma(111)$.

上述研究都是基于金属的常见表面, 如立方晶系的(001), (011), (111)表面以及六方晶系的(0001)表面. 由于六方晶系晶胞的 a, b 轴晶格参数与 c 轴晶格参数差别很大, 导致不同晶面指数的表面理想结构较为复杂, 极大增加了其研究难度. 目前还很少见到对于六方晶系不同晶面指数表面的研究报道, 大多数是关于其(0001)晶面的相关研究工作[7~9].

近期 Wang 等[9]对于 bcc 和 fcc 体系若干纯金属的一系列不同表面的表面能和功函数进行了研究, 发现对于 bcc 金属(Nb, Mo, Ta 和 W), 功函数遵从如下规律: $\Phi(110)>\Phi(133)>\Phi(120)>\Phi(111)>\Phi(311)>\Phi(100)$; 对于 fcc 类型的金属, 功函数遵从如下规律: $\Phi(111)>\Phi(100>\Phi(211)>\Phi(123)>\Phi(310)>\Phi(110)$. Tang 等[10]利用第一原理方法对六方晶系的纯 Mg 若干表面的表面能进行了研究. 但到目前为止, 关于其它一些六方晶系金属以及六方晶系金属的一些其它晶面指数的相关计算研究尚未见报道.

本工作基于对 Be, Mg, Ti 和 Zr 4 种六角晶系金属的 6 种表面进行计算研究, 来探讨其表面的功函数与表面能的相关规律.

1 计算方法

1.1 表面能

表面能可以很好地反映材料表面的稳定性等信息, 目前, 利用计算模拟来计算表面能的方法有很多, 其本质是计算构建的表面模型与其块体模型之间的能量差. 具体计算时, 当模型的上下2个表面为同一种表面, 表面能的计算如下式所示[11,12]:

$$\gamma=\frac{1}{2S}\left(E_{\mathrm{slab}}^{N}-NE_{\mathrm{bulk}}\right) \tag{1}$$

式中, E_{slab}^{N} 是表面模型的总能, N 是表面模型中的原子个数, E_{bulk} 是材料块体中单个原子的能量, S 是模型表面面积. 在建立模型时, 要充分考虑了上下2个表面的具体情况, 保证计算时2个表面状态相同, 为同一种表面.

1.2 功函数

功函数定义为从材料内部移出一个电子到材料表面外一点所需要的最小能量, 即电子摆脱金属束缚必须做的功. 可用下式表示:

$$\Phi=E_{\mathrm{vacuum}}-E_{\mathrm{fermi}} \tag{2}$$

式中, E_{vacuum} 对应于材料的真空能级, E_{fermi} 对应于材料的 Fermi 能级.

实际上, 利用第一原理计算时, 很难得到 E_{vacuum} 和 E_{fermi} 的绝对数值, 不过能够同时得到两者的相对值, 直接计算其差值, 得到的功函数信息与真实值是相同的, 可用下式表述:

$$\Phi=E'_{\mathrm{vacuum}}-E'_{\mathrm{fermi}} \tag{3}$$

式中, E'_{fermi} 为计算得到的 Fermi 能级, E'_{vacuum} 为计算得到的该表面模型下该次计算的真空能级. 具体计算时, E'_{fermi} 是相对变化的, 但 E'_{fermi} 改变, E'_{vacuum} 也会发生相应的变化. 此时式(3)得到的功函数与式(2)得到的结果在数值上是一致的. 图 1a 给出了计算功函数时的模型简图, 图 1b 给出了对应于此模型的势能分布曲线. 通过计算可以得到 E'_{fermi} 和 E'_{vacuum}, 计算两者的差值, 即可得到该表面模型的功函数.

2 计算模型与细节

2.1 计算模型

本工作研究的对象为 Be, Mg, Ti 和 Zr 4 种六方晶系的纯金属, 分别计算了其(0001), $(01\bar{1}1)$, $(02\bar{2}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(12\bar{3}0)$和$(12\bar{3}1)$ 6 种不同表面构型的表面能和功函数. 计算采用周期性边界条件, 分别建立了每种金属的 6 种不同表面的超胞模型, 然后进行相关优化和计算. 超胞模型采用的是横向为1×1构型, 纵向为一定金属层数目的表面模型. 模型中金属原

chinaXiv:202303.00627v1

ChinaXiv合作期刊

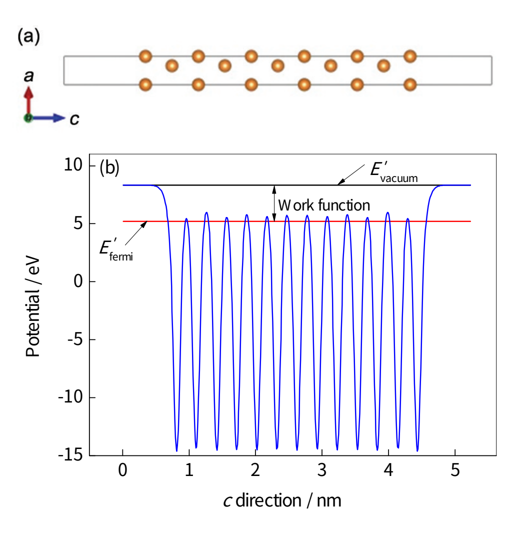


图 1 功函数计算简图

Fig.1 Schematic diagram of the calculation of work function

(a) model picture

(b) electrostatic potential curve of the model (E'_{fermi}—calculated Fermi energy, E'_{vacuum}— calculated vacuum energy, c direction is vertical to the model surface)

子层的厚度选取根据表面构型的复杂程度而有所不同, 但都优先保证了模型上下2个表面的对称性相同, 以确保上下2个表面反映的为同一种表面. 图2给出了计算时采用的Mg的6种不同表面的构型示意图. 其它3种金属的表面模型与其很类似.

2.2 计算细节

计算采用VASP (viennaab initio simulation package)软件包[13], PAW (projector-augmented wave)方法, PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof)广义梯度近似[14,15], 平面波截断能选取为400 eV, 真空层厚度统一取为1.6 nm. K点网格根据表面模型厚度选取, 真空层方向由于较厚, K点基数统一取为1, 但模型K点总数不低于40个. 计算时, 相关收敛标准为系统总能收敛精度小于 1×10^{-6} eV, 作用在每个原子上的力小于0.002 eV/ (nm•atom).

具体计算前对4种金属的晶格常数进行了优化计算, 并与实验数值[16]进行了比较, 结果见表1. 可以看出, 计算得到的4种金属的a轴与c轴的晶格常数以及晶体的轴比与实验值之间的差别很小, 计算值与实

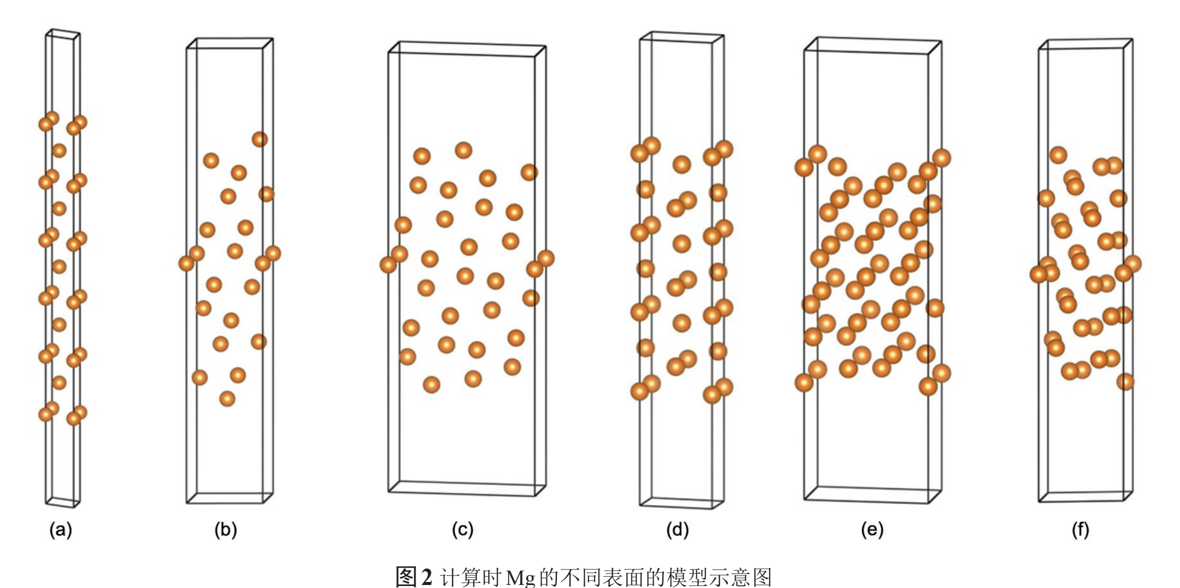


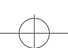
图 2 计算时Mg的不同表面的模型示意图

Fig.2 Models used in this calculation for (0001) (a), $(01\bar{1}1)$ (b), $(02\bar{2}1)$ (c), $(10\bar{1}0)$ (d), $(12\bar{3}0)$ (e) and $(12\bar{3}1)$ (f) of Mg

表 1 晶格常数的验证

Table 1 Comparisons of the calculated crystal lattices with experimental crystal lattice constants

Metal	Calculation result			Experimental value[16]		
	a / nm	c / nm	c/a	a / nm	c / nm	c/a
Be	0.227	0.356	1.57	0.229	0.358	1.57
Mg	0.319	0.519	1.63	0.321	0.521	1.62
Ti	0.293	0.465	1.59	0.295	0.468	1.59
Zr	0.324	0.518	1.60	0.323	0.515	1.59



chinaXiv:202303.00627v1

ChinaXiv合作期刊

验值之间的误差不超过1%, 在可接受的范围内.

3 Be, Mg, Ti和Zr不同表面的计算结果与讨论

对Be, Mg, Ti和Zr 4种金属的(0001)表面的计算结果与文献报道的计算结果以及实验数据[17~25]进行了比较, 具体见表2. 关于其它表面的计算结果, 由于数据报道很少, 在此未作比较. 从表2可以看出, 本工作的计算结果与文献报道的计算结果很接近, 且计算结果与实验数值差别不大, 可以认为本工作中计算得到的表面能和功函数的数据是可靠的, 可以用来进行相关数据分析.

3.1 Be 和 Mg的数据结果与讨论

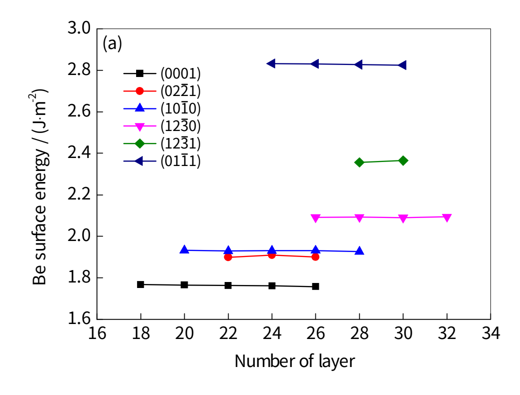
对Be和Mg相关表面的计算进行了计算验证, 构建模型的金属原子层厚度由12~36层不等, 计算时根据不同表面的复杂情况而调整. 这个厚度达到甚至超过了目前已查阅的文献报道[7~10]中所采用的原子层厚度, 他们大都采用13层左右的金属原子层厚度进行建模. 本工作之所以采用比较大的原子层数建模, 主要是考虑到某些表面构型偏复杂, 层间距偏小, 为了保证模型中金属部分的厚度达到1.0 nm左右, 因此增加了原子层厚度. 计算过程中所有结果和数据分析都是在计算数据已达到设定的收敛标准后而进行的, 结果如图3所示. 可以看出, 对于不同的表面取向, 选取的金属层厚度不同, 但都已经达到收敛的标准. 不同厚度下表面能收敛得很好, 波动小于0.03 J/m^2. 计算得到的功函数收敛也很好, 波动小于0.05 eV. 实际计算时, 由于选取的原子层数较多, 每个层数模型下得到的表面能和功函数都已稳定, 每一层数下的计算结果都可视为收敛, 因此功函数和表面能的具体取值是计算收敛后的几个不同厚度的结果的平均值.

图4给出了Be和Mg不同表面的功函数和表面能的计算结果. 可以看出, Mg和Be不同表面之间的功函数和表面能差异很大. 对于Mg而言, (0001)表面的功函数最高, 为3.71 eV, $(01\bar{1}1)$表面的功函数最低, 为3.48 eV, 不同表面功函数差异达0.23 eV; $(01\bar{1}1)$表面的表面能最高, 为0.84 J/m^2, (0001)表面的表面能最低, 为0.56 J/m^2, 表面能差异达0.28 J/m^2. 对于Be而言, 规律很相似, (0001)表面的功函数最高, 为5.23 eV, $(01\bar{1}1)$表面的功函数最低, 为4.22 eV, 不同表面功函数差异可达1.01 eV; $(01\bar{1}1)$表面的表面能最高, 为2.83 J/m^2, (0001)表面的表面能最低, 为1.76 J/m^2, 差异达1.07 J/m^2. 2种金属不同表面之间的功函数排列规律近乎相同, 且功函数由高到低的顺序为: $\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$; 2种金属不同表面的表面能的高低顺序也完全相同, 但表面能的高低顺序刚好

表2 (0001)表面的表面能和功函数计算结果, 以及与文献报道的计算结果和实验数据[17~25]的比较

Table 2 Surface energy and work function of (0001) surface, and comparisons of calculated and experimental results[17~25]

Metal	Surface energy / (J·m^{-2})			Work function / eV		
	This work	Calculation	Experiment	This work	Calculation	Experiment
Be	1.76	1.83[17], 1.92[18]	1.63[19], 2.70[20]	5.23	5.62[8]	4.98[21]
Mg	0.57	0.64[22], 0.79[17]	0.78[19], 0.76[20]	3.71	3.88[8]	3.66[21]
Ti	1.96	1.46[23], 1.82[24]	1.99[19], 2.10[20]	4.25	4.59[8]	4.33[21]
Zr	1.59	1.73[25], 1.53[8]	1.91[19], 2.00[20]	4.16	4.15[8]	4.05[21]



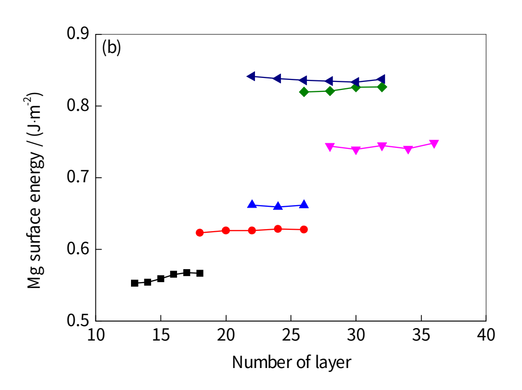


图3 Be和Mg不同表面取向不同金属层厚度下的表面能

Fig.3 Calculated surface energies of Be (a) and Mg (b) with different surface indices and slab thicknesses

chinaXiv:202303.00627v1

ChinaXiv合作期刊

chinaXiv:202303.00627v1

与功函数的高低顺序相反, 由低到高为: $\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(01\bar{1}1)$.

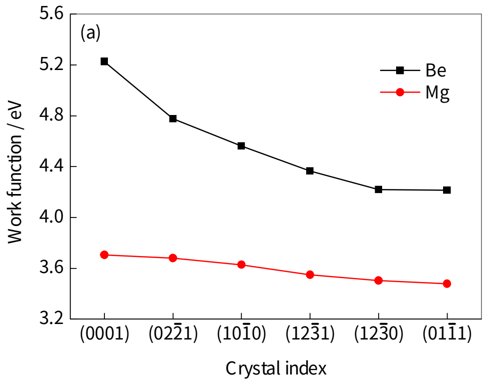
功函数反映了表面得失电子的难易程度, (0001)表面功函数最高, 且其表面能最低, 说明其最难失去电子, 表面稳定性最高; ($01\bar{1}1$)表面功函数在几个表面取向中最低, 而表面能又最高, 反映了这一取向的表面稳定性很差, 在实际情况中很难稳定存在. 对于金属晶体, 在承受切割、形变等操作时, 其暴露在金属最外层的晶面是很难控制的, 而不同表面的功函数表面能差异很大, 稳定性差异很大, 会影响材料的使用性能.

表面能反映了表面的能量高低, 直接关系到材料表面的稳定性和发生重构的可能性等. 计算得到的几种金属不同表面的表面能变化较大, 且表面能与其功函数之间还存在着逆向关系. 对于材料的腐蚀而言, 应当尽量避免表面能高而功函数低的表面暴露在金属外部, 对于存在某一指数表面的功函数很低的金属也要做相应的防腐措施.

从图4还可以看出, Be的功函数要比同一表面取向Mg的功函数高一些; Be的各表面的表面能也要比相应表面Mg的表面能高一些. 鉴于两者处于同一主族, 可以认为原子序数小的一方其功函数和表面能会更高一些, 这与Skriver等[8]和Wang等[9]的研究成果一致. 对于同族元素, 原子序数越大, 原子活泼性越高, 同一表面功函数就会低一些, 但其表面能会相对原子序数低的元素小一些. 这是因为功函数反映了原子得失电子的能力, 同族元素中原子序数越小, 原子半径越小, 则原子核对核外电子的控制越强, 电子越难从金属表面逃逸, 功函数也就越大. 而表面能反映了原子表面能量的高低, 原子序数越小, 晶胞的参数也就越小, 表面原子受到周围其他原子的作用越强烈, 则表面能量容易变高.

3.2 Ti和Zr的计算结果与讨论

对于Ti和Zr 2种金属进行了类似于Be和Mg的表面相关计算. 结果如图5所示. 可以看出, Ti和Zr的功函数和表面能的计算结果显示的规律与Be和Mg很相似. 对于Ti而言, (0001)表面的功函数最高, 为4.25 eV, $(01\bar{1}1)$表面的功函数最低, 为3.22 eV, 不同表面功函数差异达1.03 eV; $(01\bar{1}1)$表面的表面能最高, 为2.51 J/m^2, (0001)表面的表面能最低, 为1.96 J/m^2, 表面能差异达0.55 J/m^2. 对于Zr而言, (0001)表面的功函数最高, 为4.17 eV, $(01\bar{1}1)$表面的功函数最



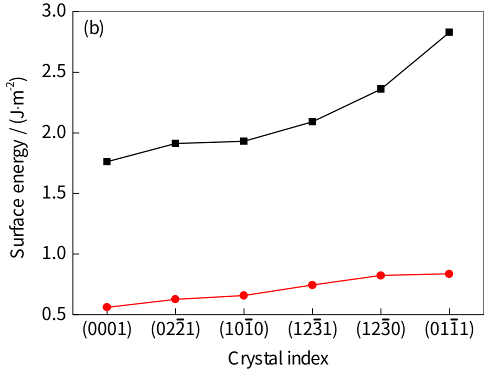
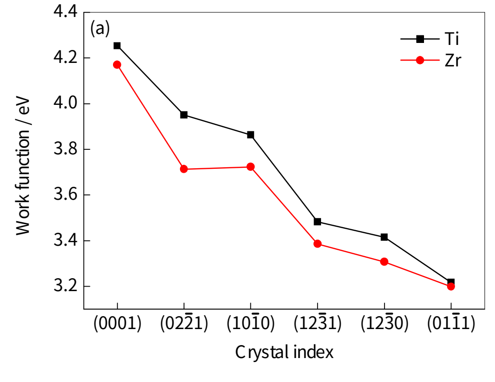


图4 Be和Mg不同表面的功函数和表面能

Fig.4 Calculated work functions (a) and surface energies (b) of Be and Mg



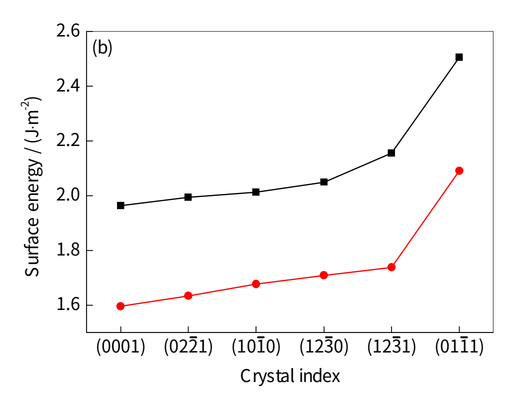
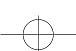


图5 Ti和Zr不同表面的功函数和表面能

Fig.5 Calculated work functions (a) and surface energies (b) of Ti and Zr



ChinaXiv合作期刊

低, 为3.20 eV, 不同表面功函数差异可达0.97 eV; $(01\bar{1}1)$表面的表面能最高, 为2.09 J/m^2, (0001)表面的表面能最低, 为1.60 J/m^2, 差异达0.49 J/m^2.

同样, 两者各表面功函数也有着规律的排列, 由高到低近似遵从: $\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$. 表面能的排列规律为: $\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(01\bar{1}1)$. 除了$\gamma(12\bar{3}0)$和$\gamma(12\bar{3}1)$表面顺序变化外, 其它表面的表面能大小顺序与Be和Mg的表面能顺序完全相同.

计算结果还表明, Ti的功函数要比Zr的大一些, 这与Be和Mg的功函数关系一样. 表面能也存在与Be和Mg相似的关系.

3.3 讨论

利用第一原理方法计算研究金属材料表面的功函数和表面能, 能够比较容易地对一系列复杂表面进行系统研究, 其计算结果与实验值差别不大, 完全在可以接受的误差范围内, 甚至对于一些简单的晶面取向, 其计算结果与实验值很接近, 可以很好地用来探究材料表面的相关理化性质, 并用于指导实践.

从4种金属的计算结果可知, 对于六方晶系的Be, Mg, Ti和Zr而言, 其功函数遵从着$\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$的排列规律, 而表面能也基本遵从着$\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(01\bar{1}1)$的大小排列规律. 这种排列规律对于4种金属基本都符合. (0001)和$(02\bar{2}1)$表面的功函数较高但表面能较低, 而$(12\bar{3}0)$和$(01\bar{1}1)$表面的功函数较低但表面能较高. 他们之间的差值分别可以达到1.0 eV和1.0 J/m^{2}左右, 这样大的差异对于材料的稳定性是很不利的. 依照计算得到的规律, 可以很容易推测哪些表面取向更不利, 面对复杂环境时更容易重构、分解等, 这可以在一定程度上改善人们对于材料表面的认识.

计算显示, Be的功函数和表面能要比Mg高一些; Ti的功函数和表面能要比Zr高一些. 这可以深化人们对于元素周期表的认识. 不单是一些简单的理化性质会遵从元素周期表的排列, 甚至对于一些不常见的晶面取向的功函数和表面能, 其也可能会遵从元素周期表的规律.

4 结论

(1) 对于4种六方晶系的纯金属Be, Mg, Ti和Zr的(0001), $(02\bar{2}1)$, $(10\bar{1}0)$, $(12\bar{3}1)$, $(12\bar{3}0)$和$(01\bar{1}1)$表面的功函数和表面能的计算研究表明, 不同表面的功函数基本遵从大小顺序: $\Phi(0001)>\Phi(02\bar{2}1)>\Phi(10\bar{1}0)>\Phi(12\bar{3}1)>\Phi(12\bar{3}0)>\Phi(01\bar{1}1)$; 其表面能遵从规律: $\gamma(0001)<\gamma(02\bar{2}1)<\gamma(10\bar{1}0)<\gamma(12\bar{3}1)<\gamma(12\bar{3}0)<\gamma(01\bar{1}1)$.

(2) 同族金属中, Be各表面的功函数和表面能要比相应表面Mg的大一些; Ti相应表面的功函数和表面能的也要比Zr的大一些.

(3) 所研究的6种金属表面中, 不同表面取向之间的功函数和表面能差异明显, 有些表面之间功函数差异达到1.0 eV, 有些表面之间的表面能差异超过了0.5 J/m^2. 其中, (0001)表面最稳定, 而$(01\bar{1}1)$最不稳定.

参考文献

[1] Skriver H L, Rosengaard N M. *Phys Rev*, 1992; 45B: 9410

[2] Andersen O K, Jepsen O. *Phys Rev Lett*, 1984; 53: 2571

[3] Andersen O K, Pawlowska Z, Jepsen O. *Phys Rev*, 1986; 34B: 5253

[4] Lambrecht W, Andersen O K. *Surf Sci*, 1986; 178: 256

[5] Rohwerder M, Turcu F. *Electrochim Acta*, 2007; 53: 290

[6] Kokko K, Salo P T, Laihia R, Mansikka K. *Surf Sci*, 1996; 348: 168

[7] Singh-Miller N E, Marzari N. *Phys Rev*, 2009; 80B: 235407

[8] Skriver H L, Rosengaard N M. *Phys Rev*, 1992; 46B: 7157

[9] Wang J, Wang S Q. *Surf Sci*, 2014; 630: 216

[10] Tang J J, Yang X B, OuYang L Z, Zhu M, Zhao Y J. *J Phys*, 2014; 47D: 115305

[11] Boettger J C. *Phys Rev*, 1994; 49B: 16798

[12] Fiorentini V, Methfessel M. *J Phys: Condens Matter*, 1996; 8: 6525

[13] Kresse G, Hanfner J. *Phys Rev*, 1993; 47B: 558

[14] Kohn W, Sham L J. *Phys Rev*, 1965; 140A: 1133

[15] Blöchl P E. *Phys Rev*, 1994; 50B: 17953

[16] Gao S L, Yang Q, Li J L. *Chemical Element Periodic Table*. 3rd Ed., Beijing: Science Press, 2012: 30
(高胜利, 杨 奇, 李剑利. 化学元素周期表. 第3版, 北京: 科学出版, 2012: 30)

[17] Vitos L, Ruban A V, Skriver H L, Kollar J. *Surf Sci*, 1998; 411: 186

[18] Feibelman P J. *Phys Rev*, 1992; 46B: 2532

[19] Tyson W R, Miller W A. *Surf Sci*, 1977; 62: 267

[20] De Boer F R, Boom R, Mattens W C M, Miedema A R, Niessen A K. *Cohesion in Metals*. Amsterdam: North- Holland Publishing Company, 1988: 1

[21] Michaelson H B. *J Appl Phys*, 1997; 48: 4729

[22] Wright A F, Feibelman P J, Atlas S R. *Surf Sci*, 1994; 302: 215

[23] Aghemenloh E, Idiodi J O A, Azi S O. *Comput Mater Sci*, 2009; 10: 1016

[24] Wang D D, Zhang J M, Xu K W. *Surf Sci*, 2006; 600: 2990

[25] Feibelman P J. *Phys Rev*, 1996; 53B: 13740

(责任编辑:肖素红)

chinaXiv:202303.00627v1

